

University of Groningen

## In situ electrochemical regeneration of activated carbon

Fischer, Vincent Marco

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Fischer, V. M. (2001). In situ electrochemical regeneration of activated carbon. [Groningen]: s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SAMENVATTING

De beschikbaarheid van voldoende drinkwater kan een probleem zijn in dichtbevolkte of industriële gebieden, zodat waterzuiveringsinstallaties noodzakelijk zijn. Adsorptie technologie kan gebruikt worden om waterige afvalstromen te reinigen met een relatief lage concentratie aan vervuilende stoffen. Het meest gebruikte adsorptiemateriaal is actieve kool, omdat het een zeer groot intern oppervlak heeft waaraan relatief veel vervuilende stoffen kunnen binden. Tijdens gebruik zal de kool langzamerhand verzadigd raken en zijn werkzame functie verliezen. Er is een sterke economische drijfveer om deze kool te regenereren zodat het opnieuw gebruikt kan worden. Dit kan bereikt worden door het zodanig veranderen van proces condities zodat geadsorbeerde componenten zullen desorberen. De methoden die hier vandaag de dag voor gebruikt worden zijn of niet krachtig genoeg of te duur. Er is dan ook reden genoeg om nieuwe mogelijke regeneratie methoden te onderzoeken, zoals elektrosorptie. Elektrosorptie heeft te maken met de effecten van een opgelegde elektrische spanning op het adsorptie gedrag van (in dit geval) ongeladen moleculen.

### *De invloed van een elektrische potentiaal op adsorptie*

Een elektrode in contact met een elektrolyet oplossing leidt als vanzelf tot een ladingsoverschot in de vloeistof. Dit ladingsoverschot zorgt voor een identiek ladingstekort in de elektrode. Samen worden deze lagen van lading de elektrische dubbellaag genoemd. Zonder de aanwezigheid van een elektrische dubbellaag zal er geen elektrosorptie optreden. Het simpelste model om het te beschrijven is het Helmholtz model, equivalent aan een ideale parallelle plaat condensator. Het Helmholtz model is niet in staat om de experimenteel gevonden invloeden van het elektrische potentiaalverschil en de ion concentratie op de differentiële capaciteit te beschrijven. Een meer geavanceerd model, het Gouy-Chapman model, voorspelt dat de capaciteit zeer sterk afhangt van de potentiaal en de temperatuur en in mindere mate van de ion concentratie. Dit is niet wat er experimenteel wordt gevonden voor relatief hogere potentialen. Beide modellen worden gecombineerd in het Stern model. Normaal gesproken zijn de verschillen tussen het Stern en het

## Samenvatting

---

Helmholtz model maar klein, tenzij de ion concentratie en de opgelegde potentiaal zeer klein zijn. Het blijkt niet eenvoudig te zijn om de elektrische dubbellaag voldoende nauwkeurig te beschrijven.

Het materiaal tussen de geladen lagen kan vergeleken worden met het dielectricum van een condensator, waarvan de eigenschappen worden bepaald door de dielectrische constante. Deze is niet constant maar hangt af van (sterke) elektrische velden. Een potentiaal afhankelijke dielectrische constante kan afgeleid worden indien de complete Langevin wordt gebruikt in plaats van de Taylor benadering zoals wordt gedaan in de literatuur. Dit resulteert in een meer afgeronde capaciteit versus potentiaal curve.

Om het mechanisme achter elektrosorptie te kunnen verklaren, worden de geadsorbeerde moleculen beschouwd als een thermodynamisch fase, apart van de bulkvloeistof. De adsorptie evenwichtsconstante geeft de hoeveelheid geadsorbeerde moleculen als functie van de bulk samenstelling. Omdat er geen Faraday reacties optreden, kan het elektrische veld alleen invloed uitoefenen op dit evenwicht via de evenwichtsconstante. Binnen de condensator analogie kunnen adsorptie en desorptie worden voorgesteld als de beweging van blokken dielectricum tussen de geladen platen. Het kan worden uitgerekend dat als de opgelegde potentiaal toeneemt, de kracht waarmee water naar binnen wordt getrokken (en de vervuiling eruit) ook toeneemt. Veranderingen in de Gibbs energie van het systeem kunnen worden gerelateerd aan veranderingen in de desorptie snelheidsconstante.

### *Electrosorptie isotherm data*

Theoretisch gezien zijn Langmuir-achtige isothermen de ideale keus om elektrosorptie data te beschrijven, omdat ze de evenwichtsconstante bevatten. Hun grootste manco, de slechte fit met experimentele data, is opgelost door toevoeging van een fitparameter aan de vergelijking.

Onze elektrosorptie theorie voorspeld een klokvormige grafiek wanneer de belading wordt uitgezet tegen de potentiaal. Het maximum van de klok kan verschuiven naar positieve of negatieve potentialen als gevolg van een specifieke oriëntatie van - of ladingen op het adsorberende molecuul. Wanneer de schaarse data uit de literatuur wordt verzameld in een enkele

grafiek dan blijkt deze klokvorm slechts voor een klein deel terug te vinden. Echter, de meeste data is van slechte kwaliteit en ook is er steeds slechts één potentiaal tak onderzocht. Wel duidelijk is dat geladen moleculen inderdaad een sterke verschuiving van hun maximum vertonen. Fitten van een aantal data series met het model geeft alleen zinnige resultaten indien de effectiviteit van elektrosorptie wordt verminderd door de introductie van een bed effectiviteit en door rekening te houden met ohmse verliezen in het systeem.

Een eerste benchmark voor elektrosorptie wordt verkregen het een vergelijk met toevoegen van methanol aan een fenol/water systeem. De methanol brengt net als de opgelegde spanning de isotherm omlaag. Uit de vergelijking kan geconcludeerd worden dat (in theorie) elektrosorptie gemakkelijk dezelfde verschuivingen teweeg kan brengen als de methanol toevoegingen.

Uitgebreid is getracht om elektrosorptie experimenten uit de literatuur te reproduceren, echter met weinig succes. Oorspronkelijk succesvolle resultaten bleken foutief door het optreden van onverwachte chemische reacties. Latere resultaten onder meer gecontroleerde omstandigheden gaven slechts weinig of geen invloed van de opgelegde potentiaal.

### *Transient elektrisch gedrag van gepakte bedden*

Een typische gepakt bed elektrode van AC korrels heeft eigenschappen die niet overeenkomen met die van normale elektroden. Door zijn enorme oppervlak heeft hij een enorme capaciteit. Omdat de elektrische weerstanden in de kool en in de poriën niet verwaarloosd mogen worden, is de karakteristieke tijd voor het opladen van de dubbellaag nog groter en zal het systeem zich elektrisch gezien heel traag gedragen.

De externe respons van een gepakt bed elektrode kan gemodelleerd worden met behulp van Laplace transformatie. De elektrode zelf blijft dan een black box. Meer complexe circuits kunnen en moeten vereenvoudigd worden om de uitgebreidheid van de berekeningen binnen de perken te houden. De aanwezigheid van interne weerstanden leidt tot een potentiaal verdeling binnenin de elektrode, in tegenstelling tot de verwachte constante waarde. Laplace kan niet gebruikt worden om lokaal de potentiaal te berekenen. Het concept van een oneindig aantal weerstanden in serie is daarom gebruikt voor

## Samenvatting

---

de afleiding van een differentiaal vergelijking die de potentiaal distributie beschrijft. Het resultaat vertoont veel gelijkenis met het probleem van warmte overdracht in een vlakke plaat. Door variatie van de randvoorwaarden worden drie verschillende oplossingen verkregen:

- Het ideale model: de kool weerstand kan worden verwaarloosd in tegenstelling tot de porie weerstand.
- Model met interne verliezen: de kool en porie weerstanden zijn in dezelfde orde van grootte.
- Model met externe verliezen: een deel van de opgelegde potentiaal gaat verloren in de bulkvloeistof.

### *Metten van elektrische grootheden*

Wanneer de opgelegde potentiaal plots wordt veranderd, zal er een stroom door het systeem lopen totdat een nieuw evenwicht is bereikt. Deze transient experimenten zijn een goed stuk gereedschap voor de bepaling van elektrode eigenschappen. Wanneer de  $i(t)$  data wordt omgezet in een plot van  $i\sqrt{t}$  tegen  $\sqrt{t}$ , dan worden grafieken met een specifieke vorm gevonden. Het is gebleken dat alleen het model met externe verliezen in staat is om de experimentele resultaten te beschrijven.

Gebleken is dat de capaciteit constant blijft indien de potentiaal niet meer dan ongeveer 10 mV wordt veranderd. Wanneer het bed volledig effectief wordt verondersteld, dan wordt gevonden dat poreus grafiet een experimentele capaciteit heeft van  $0.285 \text{ F/m}^2$ , terwijl Ambersorb 572 een capaciteit heeft van  $0.158 \text{ F/m}^2$ . Dit suggereert dat de helft van het Ambersorb oppervlak niet toegankelijk is voor dubbellaag vorming. Directe metingen van de elektrische weerstanden van zowel bed als kooldeeltje geven resultaten die 10-100 keer hoger liggen dan de weerstanden afkomstig uit de transient experimenten. De directe metingen lieten wel een sterke invloed zien van de mechanische druk op de weerstand van het gepakte bed. Hogere drukken leiden tot een betere conductiviteit.

Wanneer de ion concentratie wordt verlaagd, dan gaat de capaciteit van het systeem omlaag en gaat de totale weerstand omhoog. De vloeistof weerstand

is direct gekoppeld aan de geleidbaarheid van het elektrolyet. Het constant blijven van de capaciteit over grotere potentiaal bereiken is onzeker en is daarom onderzocht. Voor poreus grafiet blijft de capaciteit vrijwel constant terwijl voor de Ambersorb de capaciteit ongeveer een factor of twee varieert en de overeenkomst met theoretische voorspellingen slecht is. De totale weerstand is niet afhankelijk van de potentiaal. De in de literatuur gerapporteerde differentiële capaciteiten voor AC variëren onderling met een factor 5. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de heterogene natuur van het materiaal. Tevens is de werkelijke grootte van het elektrisch toegankelijke oppervlak onbekend. De aanwezigheid van organisch materiaal in het systeem gaf geen significant effect op de capaciteit of de weerstand.

### *Ontwerp van een elektrosorptie unit*

Een elektrosorptie installatie is ontworpen, geschikt voor het reinigen van een afvalstroom van 20 L/min, met daarin 5 mol/m<sup>3</sup> fenol. De vloeistofstroming is beschreven met behulp van een axiale dispersie propstroom model. De stofoverdrachtsweerstand is extern verondersteld en er treden geen ongewenste Faraday reacties op.

Om de dimensies van de installatie te bepalen is een set van karakteristieke tijden gebruikt. Sommige tijden dienen langer te zijn dan anderen, aangezien sommige processen afgerond moeten zijn voor anderen. Als aan alle hieruit resulterende ongelijkheden is voldaan, dan bevindt het ontwerp zich in het gewenste operationele gebied. De volgende tijden zijn gedefinieerd: De gemiddelde verblijftijd van de vloeistof, de tijden nodig voor desorptie en adsorptie, de dispersietijd, de stofoverdrachtstijd en de oplaadtijd van de dubbellaag. De tijd nodig voor desorptie moet groter zijn dan die voor het opladen van de dubbellaag. De adsorptietijd en de dispersietijd moeten groter zijn dan de verblijftijd. De verblijftijd moet groter zijn dan de stofoverdrachtstijd.

De bed lengte en de vloeistof snelheid (bepaald door de kolom diameter) beïnvloeden vijf van de zes karakteristieke tijden en zijn daarmee de meest belangrijke ontwerpparameters. Om het ontwerp in het gewenste gebied te brengen moet de lengte van het bed ongeveer 10 mm zijn, terwijl de vloeistof snelheid in de orde van 10<sup>-4</sup> m/s ligt. Het complete model is geprogrammeerd

## Samenvatting

---

in het numerieke simulatie pakket *gPROMS*. Een groot aantal adsorptie/desorptie doorbraak simulaties zijn uitgevoerd, terwijl de waarden van verschillende parameters zijn gevarieerd en hun respectievelijke invloeden zijn onderzocht.

### *Enkele dynamische aspecten*

Allereerst is het verschijnsel ‘streaming current’ onderzocht. Streaming current wordt veroorzaakt door de beweging van de GC overschotlading als gevolg van meesleuring door een bewegende vloeistof fase. De experimenteel gevonden stroom ligt ongeveer 2.5 keer hoger dan de waarde voorspeld door de theorie. Dit zou veroorzaakt kunnen worden door een onderschatting van het actieve kool buitenoppervlak dat bijdraagt aan dit fenomeen.

Er bestaat een experimentele relatie tussen het optreden van lading- en stofoverdracht. Adsorptie van de vervuilde component veroorzaakt een meetbaar transport van lading. Als de relatieve hoeveelheid die adsorbeert wordt vergeleken met de relatieve hoeveelheid lading die wordt getransporteerd, dan wordt een lineaire relatie gevonden.

De theoretisch (absolute) hoeveelheid lading die wordt overgedragen als gevolg van een zekere mate van adsorptie kan worden uitgerekend. Deze theoretische waarde is ongeveer 2-20 keer groter dan de experimentele waarden. Het lijkt zo te zijn dat niet alle adsorberende moleculen bijdragen aan opwekken van stroom, doordat ze adsorberen buiten de dubbellaag. Het verschil tussen theorie en experiment wordt sterker voor hogere potentiaal verschillen, zoals ook wordt voorspeld door ons elektrosorptie model.

De kosten voor het bedrijven van vier verschillende regeneratie methoden zijn bepaald met weloverwogen schattingen en zijn onderling vergeleken. Stoom regeneratie lijkt de meest goedkope optie, terwijl niet regenereren het duurste lijkt te zijn.